

ポリエステルの製造法

特 願 昭 37-30742
 出 願 日 昭 37. 7. 19
 発 明 者 喜多稔
 滋賀県滋賀郡堅田町大字本堅田
 1300の1
 同 谷口輝男
 同 所 東洋紡績株式会社
 大阪市北区堂島浜通2の8
 代 表 者 谷口豊三郎
 代 理 人 井理士 安達世殷 外1名

発明の詳細な説明

本発明はポリエステル、特に高重合度ポリエステルを製造する方法に関し、ことに新規なる触媒を用いて上記ポリエステルを製造する方法に関する。

従来、ポリエステルの製造において重結合反応は無触媒では非常に長時間を要するので、これを短縮させるために各種触媒が用いられている。例えば三酸化アンチモン、酢酸カドミウムなどが一般に用いられる。しかしこれらの触媒を用いると相対粘度1.30乃至1.35程度のポリエステルは得られるが、それ以上の相対粘度を有するポリエステルを得ることは非常にむずかしい。

本発明者等はポリエステルの製造における重結合触媒について種々研究の結果、新規な触媒として蔥酸チタニル化合物が優秀であることを見出した。本発明はこれに関し、ポリエステルの製造に当たり、重結合触媒として蔥酸チタニル化合物を用いることを特徴とする。

テレフタル酸、イソフタル酸等の二塩基酸またはこれらのエステル、酸塩化物等の機能的誘導体とエチレングリコール、テトラメチレングリコール等のグリコール類またはこれらのオキサイド、炭酸エステル等の機能的誘導体とをエster化またはエステル交換および重結合させることによりポリエステルが得られる。この場合二塩基酸成分およびグリコール成分を各1種類のみ用いれば単一ポリエステルが得られ、二塩基酸成分お

よびグリコール成分の少くとも一方を2種類以上混合してエステル化またはエステル交換させ、これを重結合させれば混合コーポリエステルが得られる。また単一ポリエステルまたは混合コーポリエステルの初期結合物2種以上を重結合させれば、整列コーポリエステルが得られる。本発明でいうポリエステルとはこれら三者を総称した意味である。

このポリエステルの製造に当たり、本発明では蔥酸チタニルカリウム、蔥酸チタニルアンモニウム、蔥酸チタニルリチウム、蔥酸チタニルナトリウム、蔥酸チタニルカルシウム、蔥酸チタニルストロンチウム、蔥酸チタニルバリウム、蔥酸チタニル亜鉛、蔥酸チタニル鉛等の蔥酸チタニル化合物を重結合触媒として用いる。

上記蔥酸チタニル化合物は例えば次のとくにして製造し得る。懸状のチタン酸を高温で例えば蔥酸カリウムに溶解反応させた後、水溶液より再結晶すれば蔥酸チタニルカリウムの白色微針状結晶が得られる [$K_2(TiO)(C_2O_4)_3 \cdot 2H_2O$]。他の蔥酸チタニル化合物は蔥酸チタニルアルカリを相当する金属塩化物との複分解反応によって簡単に合成できる。かかる蔥酸チタニル化合物を製造する方法については例えば Z. Anorg. Chem. 第26卷第239頁、およびCompt. rendus 第116卷第1513頁(1893年)に記載されている。一般にこれらの蔥酸チタニル化合物は白色微細結晶であるが、金属イオンが色を呈する金属の塩の場合、その金属イオンの薄い色を呈する。

触媒添加の時期は原料の仕込みの際より重結合反応初期までの適当な時期にとり得る。添加量には特に制限はないが、生成ポリエステルに対して0.0005乃至5(重量)%、ことに0.001乃至0.1(重量)%が適当である。勿論、この蔥酸チタニル化合物と従来公知の重結合触媒とを併用してもよい。

本発明の重結合触媒を用いれば短時間の重結合反応にて従来一般の重合度を有するポリエステルが得られ、高重合度のポリエステルも比較的容易に得られる。例えば相対粘度1.60乃至1.70程度のテレフタレート系ポリエステルを得ることもさして困難ではない。また非常に高重合物の作りにくいポリエチレンイソフタレートの製造においても

相対粘度1.30程度のものが比較的容易に得られる。

本発明でいう相対粘度とは30℃で測定したブ
エノール-テトラクロロエタン(6:4)の混合
溶剤を用いたポリマー濃度0.400g/100mlの
溶液の粘度と同温度の溶剤そのものの粘度との比
をいう。

以下実施例によつて本発明を詳述するが、本発
明はこれらに限定されるものではない。なお実施
例中部とあるのは重量を表わす。

実施例 1

ジメチルテレフタレート9部、ジメチルイソフ
タレート1部およびエチレングリコール10部を、
生成物留去装置付反応容器に入れ、酢酸マンガン
[Mn(OCOOH)₂·4H₂O] 0.003部を添加し
て窒素雰囲気中で200℃に加熱しながら生成
したメタノールを留去した。このエステル交換反
応での理論量のメタノールが留出後、反応容器内
を徐々に減圧して過剰のエチレングリコールを留
去し、酢酸チタニルカリウム[K₂(TiO)₃·2H₂O] 0.003部を添加した。次
にこれを275℃に加熱し、0.1mmHgの減圧下で
4時間、同温度で重結合させ相対粘度1.45のコ
ーポリエステルを得た。また、同じ条件で6時間重
結合させたところ相対粘度1.65のコーポリエス
テルが得られた。

一方、同上の方法で酢酸チタニルカリウムの代
わりに三酸化アンチモンを添加した場合、6時間
重結合反応させても相対粘度1.33のコーポリエス

テルしか得られなかつた。

実施例 2

ジメチルテレフタレート10部とエチレングリ
コール10部とを実施例1と同様の方法でエステ
ル交換させ、過剰のエチレングリコールを減圧留
去後、酢酸チタニルアンモニウム[(NH₄)₂
(TiO)(C₂O₄·2H₂O) 0.003部を添加し、
275℃、0.1mmHgで3時間反応させて相対粘
度1.32のポリエステルを得た。

実施例 3

ジメチルイソフタレート10部およびエチレン
グリコール10部に酢酸マンガン0.003部を添加
し、実施例1と同様の方法でエステル交換および
重結合を行つたところ、重結合時間5時間で相対
粘度1.30のポリエステルが得られた。

一方、重結合触媒として酢酸チタニルカリウム
の代わりに三酸化アンチモンや酢酸カドミウムを
用いた場合、反応時間を長くしても、反応温度を
高くしても、着色物質や環状二量体の生成が増加
するだけで、相対粘度1.20以上のポリエステルは
得られなかつた。

特許請求の範囲

1 二塩基酸またはそれらの機能的誘導体の1種
または2種以上とグリコール類またはそれらの機能的
誘導体の1種または2種以上とよりポリエ
ステルを製造するに当たり、重結合触媒として酢酸
チタニル化合物を用いることを特徴とするポリエ
ステルの製造法。